

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-109293

(43)Date of publication of application : 25.04.1995

(51)Int.Cl.

C07J 17/00

A61K 7/06

(21)Application number : 05-253461

(71)Applicant : POLA CHEM IND INC

(22)Date of filing : 08.10.1993

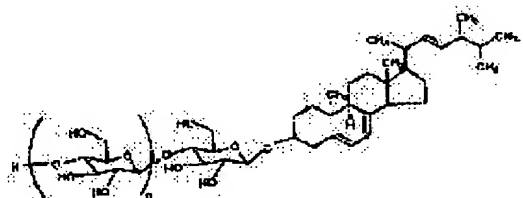
(72)Inventor : SUZUKI MASAMI  
YAMAMOTO TAKUYA  
YOKOYAMA YUKIKO  
MASUI SHIGEKI

(54) ERGOSTEROL GLYCOSIDE AND HAIR PRODUCING AND GROWING AGENT CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the glycoside, expressed by a specific formula, having excellent hair producing and growing effects and safety capable of sufficiently withstanding the use for a long period and useful as a hair producing and growing agent.

CONSTITUTION: This glycoside is expressed by the formula [(n) is 1-4], specifically ergosterol maltoside, etc. Furthermore, the glycoside is preferably obtained by adding ergosterol as a starting substance and an acetoglucosyl halide having 2-5 number of saccharides to a solvent of dichloromethane, reacting both in the presence of a catalyst such as silver oxide, silver carbonate or silver trifluoromethanesulfonate in an N<sub>2</sub> gas stream, fractionating and isolating the reactional product according to the silica gel chromatography, deacetylating the resultant purified substance, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3034410

[Date of registration] 18.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-109293

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 7 J 17/00

A 6 1 K 7/06

識別記号

庁内整理番号

9051-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-253461

(22) 出願日 平成5年(1993)10月8日

(71) 出願人 000113470

ポーラ化成工業株式会社

静岡県静岡市弥生町6番48号

(72) 発明者 鈴木 正巳

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560ポーラ化

成工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山本 卓也

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560ポーラ化

成工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 横山 由紀子

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560ポーラ化

成工業株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 遠山 勉 (外2名)

最終頁に続く

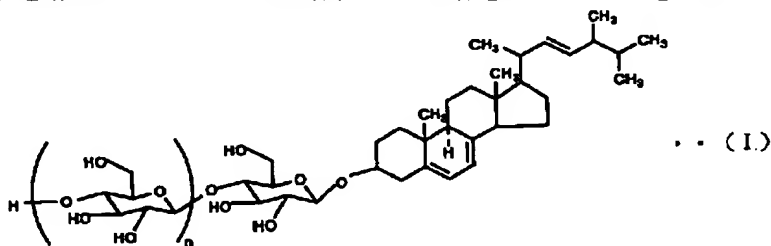
(54) 【発明の名称】 エルゴステロール配糖体及びこれを含有する発毛・育毛料

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 発毛、育毛効果に優れ、かつ長期にわたる使用に十分耐えうる安全性を備えた、ステロイド配糖体含

有の発毛・育毛料を提供する。

【構成】 一般式 (I) で表されるエルゴステロール配糖体を合成し、これを、発毛・育毛料に配合する。



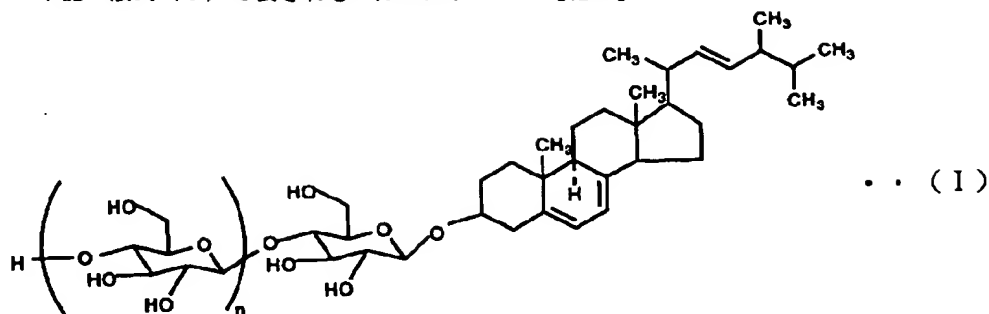
〔式中、nは、1～4の整数を示す。〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表されるエルゴステ

ロール配糖体。

【化 1】



ただし、化 1 中  $n$  は、1~4 の整数を示す。

【請求項 2】 請求項 1 記載のエルゴステロール配糖体を含有する発毛・育毛料。

【請求項 3】 前記エルゴステロール配糖体の配合量が、全量に対して 0.0005~5 重量%であることを特徴とする請求項 2 記載の発毛・育毛料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エルゴステロール配糖体及びこれを有効成分として含有する発毛・育毛料に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、発毛・育毛料の有効成分としては、頭皮の血液循環を良好にして、皮膚機能を高めることで毛包、毛球部の新陳代謝機能を活発にする成分、あるいは、ふけ、かゆみの防止、栄養補給、保湿などを行って頭皮生理機能を正常に維持する成分等が挙げられるが、従来より、上記作用を有する成分の研究開発は広く行われており、これまでに数多くの生薬、植物抽出エキスや合成化合物が発毛、育毛成分として報告されている。

【0003】 このような生薬、植物抽出エキスとしては、例えば、ヨクイニン、イチヨウ、カシウ等の抽出エキス（特公平 1-13451 号公報、特開平 2-48512 号公報、特開平 2-48514 号公報）等が挙げられ、また、合成化合物としては、ビタミン E、アロキサジン、ピリジン N-オキシド、アデノシン-3'、5'-サイクリックモノホスフェート等（特開昭 64-56608 号公報、特開平 1-261321 号公報、特開平 2-204406 号公報）等が挙げられる。

【0004】 しかし、上記発毛、育毛成分を配合した発毛・育毛料には、顕著な効果を示すものがほとんどなく、また、ある程度の効果を有するものでも刺激が強く皮膚炎を起こす、あるいは、副作用のため連続使用が困

難である等の問題があった。

【0005】 ところで、このような発毛、育毛成分のなかで、特に生薬、植物エキに含まれるサポニン（非糖部がステロイドやトリテルペノイドからなる配糖体）に注目したのも多く報告され（特開昭 60-38314 号公報、特開昭 62-93217 号公報、特公平 3-61642 号公報）、更に、最近では、ステロイド配糖体、トリテルペノイド配糖体を有効成分とする報告（特開平 4-5219 号公報、特開平 5-25023 号公報）がされるようになった。

【0006】 このようにサポニンやステロイド配糖体、トリテルペノイド配糖体には、発毛、育毛効果が期待され、様々な試みがされてきているが、これまでのところ、十分な発毛、育毛作用を有するものは得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記観点からなされたものであり、発毛、育毛効果に優れ、かつ長期にわたる使用に十分耐えうる安全性を備えた、ステロイド配糖体含有の発毛・育毛料を提供することを課題とする。

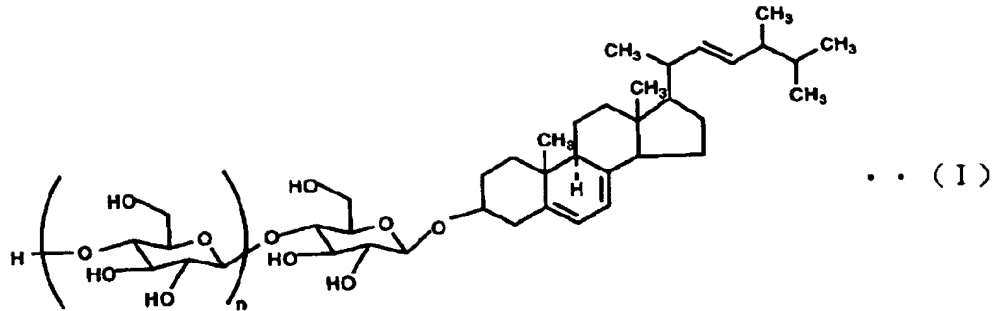
【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために、各種ステロイド配糖体を合成し、発毛、育毛効果を指標としてこれらをスクリーニングした結果、発毛、育毛作用に優れ、且つ安全性にも優れたエルゴステロール配糖体を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち本発明は、下記一般式 (I) で表されるエルゴステロール配糖体及びこれを含有する発毛・育毛料である。

【0010】

【化 2】



【0011】ただし、化2中nは、1～4の整数を示す。以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】＜1＞本発明のエルゴステロール配糖体  
本発明のエルゴステロール配糖体は、一般式（I）に表される化合物であり、麦角菌、酵母、椎茸などの菌類に含まれるステロールの1つであるエルゴステロールから、以下のような方法によって合成することができる。なお、出発物質のエルゴステロールには、市販のものを用いてもよい。

【0013】エルゴステロールと、糖数が2～5のアセトグルコシルハライドを、ジクロロメタン溶媒に添加し酸化銀、炭酸銀、トリフロロメタンスルホン酸銀等の触媒存在下、窒素気流下で反応させる。反応終了後、ジクロロメタン層を蒸発乾固させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分画、単離後脱アセチル化すると、一般式（I）で表されるエルゴステロール配糖体が得られる。

【0014】ここで、エルゴステロールと反応させるアセトグルコシルハライドに、アセトブローモ- $\alpha$ -D-マルトース（糖数2）を用いれば、得られるエルゴステロール配糖体は、一般式（I）の化合物中、nが1のエルゴステロールマルトシドである。同様に、アセトブローモ- $\alpha$ -D-マルトトリオース（糖数3）を用いれば、n=2のエルゴステロールマルトトリオシド、アセトブローモ- $\alpha$ -D-マルトテトラオース（糖数4）を用いれば、n=3のエルゴステロールマルトテトラオシド、アセトブローモ- $\alpha$ -D-マルトペンタオース（糖数5）を用いれば、n=4のエルゴステロールマルトペンタオシドがそれぞれ得られる。

【0015】＜2＞本発明の発毛・育毛料  
本発明の発毛・育毛料は、上記エルゴステロール配糖体を配合したものである。配合量は、全量に対し、0.0005～5重量%であることが好ましい。更に、この配合量は、全量に対して0.001～5重量%であることが、本発明においてはより好ましい。配合量が0.0005重量%未満では、十分な発毛、育毛効果が期待できず、また、5重量%を越える量を用いても、効果は頭打ちとなり経済的でない。

【0016】本発明の発毛・育毛料の剤型は、特に限定されるものではないが、例えば、ヘアトニック、シャン

プー、リンス、ポマード、ヘアローション、ヘアクリーム、ヘアトリートメント等の通常、発毛・育毛料として用いられているものが挙げられる。これらの発毛・育毛料は、エルゴステロール配糖体を配合する以外は、通常の発毛・育毛料と同様の方法で製造することができる。

【0017】また、本発明の発毛・育毛料には、通常、発毛・育毛料に適用される炭化水素類、ロウ類、油脂類、エステル類、高級脂肪酸、高級アルコール、界面活性剤、香料、色素、防腐剤、抗酸化剤、紫外線防御剤、アルコール類、pH調整剤、及び各種目的に応じた種々の薬効成分などが適宜選択されて調製される。更に、本発明の発毛、育毛成分であるエルゴステロール配糖体以外の発毛、育毛成分、例えば、卵胞ホルモン、抹消血管血流促進剤、局所刺激剤、角質溶解剤、抗脂漏剤、殺菌剤、代謝賦活剤、酸素活性阻害剤、消炎剤、栄養剤、保湿剤等をエルゴステロール配糖体と併わせて用いることもできる。

【0018】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明する。はじめに、本発明の発毛、育毛成分であるエルゴステロール配糖体の実施例を示す。

【0019】

【実施例1】 エルゴステロールマルトシド

エルゴステロール1.19gとアセトブローモ- $\alpha$ -D-マルトース6.30gを20mlのジクロロメタン溶媒に添加し、これに触媒となるテトラメチル尿素1.16g、酸化銀2.09gを加え、氷冷、遮光、窒素気流下で4時間反応させた。その後、反応液を濾過し、得られた濾液から溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分画、単離して精製物とし、これを脱アセチル化して0.99gのエルゴステロールマルトシドを得た。得られたエルゴステロールマルトシドのNMR測定結果を図1に示す。

【0020】

【実施例2】 エルゴステロールマルトトリオシド

エルゴステロール1.19gとアセトブローモ- $\alpha$ -D-マルトトリオース8.90gを20mlのジクロロメタン溶媒に添加し、これに触媒としてテトラメチル尿素1.16g、炭酸銀2.48gを加え、氷冷、遮光、窒素気流下で4時間反応させた。その後、反応液を濾過

し、得られた濾液から溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分画、単離して精製物とし、これを脱アセチル化して0.72gのエルゴステロールマルトリオシドを得た。得られたエルゴステロールマルトリオシドのNMR測定結果を図2に示す。

#### 【0021】

【実施例3】 エルゴステロールマルトテトラオシド  
エルゴステロール1.19gとアセトブロモ- $\alpha$ -D-マルトテトラオース11.50gを20mlのジクロロメタン溶媒に添加し、これに触媒としてテトラメチル尿素1.16g、トリフロロメタンスルホン酸銀2.31gを加え、氷冷、遮光、窒素気流下で4時間反応させた。その後、反応液を濾過し、得られた濾液から溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分画、単離して精製物とし、これを脱アセチル化して0.75gのエルゴステロールマルトテトラオシドを得た。得られたエルゴステロールマルトテトラオシドのNMR測定結果を図3に示す。

#### 【0022】

【実施例4】 エルゴステロールマルトペンタオシド  
実施例1のアセトブロモ- $\alpha$ -D-マルトースの替わりに、14.00gのアセトブロモ- $\alpha$ -D-マルトペンタオースを用いて、実施例1と同様の反応を行わせ、0.46gのエルゴステロールマルトペンタオシドを得た。得られたエルゴステロールマルトペンタオシドのNMR測定結果を図4に示す。

【0023】 また、同様にして、実施例1のアセトプロ

モ- $\alpha$ -D-マルトースの替わりに、アセトプロモ- $\alpha$ -D-マルトヘキサオースを用いて、比較例1のエルゴステロールヘキサオシドを、アセトプロモ- $\alpha$ -D-マルトヘプタオースを用いて、比較例2のエルゴステロールマルトヘプタオシドを製造した。

【0024】 <エルゴステロール配糖体の評価> 上記各実施例、比較例で得られたエルゴステロール配糖体を用いて、マウスの毛成長試験を行い、発毛、育毛効果を評価した。また、更なる比較のために、本発明の発毛、育毛成分エルゴステロール配糖体の原料であるエルゴステロール、従来から発毛、育毛効果を有する物質として知られているビタミンEを同様にして評価した。

【0025】 10匹づつ11群の9週令C3Hマウスの背部を、それぞれ2.0×2.0cmの大きさに除毛した後、その部位の色差のL値を色差計を用いて測定した。翌日から16日間、上記マウスのうち10群のマウスの背部除毛部位には、それぞれ表1に示す試料を1重量%含有する70%エタノール水分散液を1日0.04gづつ塗布し、残りの1群はコントロール群として、その背部除毛部位に、70%エタノール水溶液のみを同様に塗布した。塗布終了後、再び上記除毛部位の色差のL値を色差計を用いて測定し、除毛直後の結果と比較した。ここで、色差計のL値が小さければ小さいほど黒色が強い、つまり毛密度が大きいことを示す。結果を表1に示す。

#### 【0026】

【表1】

試 料	色 差 計 L 値	
	除 毛 直 後	塗 布 1 6 日 目
ビタミンE	61.5±2.3	42.9±2.1
エルゴステロール		40.1±1.6
実施例1のエルゴステロール配糖体		33.5±2.1
実施例2のエルゴステロール配糖体		34.1±2.1
実施例3のエルゴステロール配糖体		34.9±2.4
実施例4のエルゴステロール配糖体		35.8±2.8
比較例1のエルゴステロール配糖体		42.1±2.8
比較例2のエルゴステロール配糖体		42.7±2.5
実施例1のエルゴステロール配糖体+実施例2のエルゴステロール配糖体(重量混合比1:1)		33.8±2.9
実施例1のエルゴステロール配糖体+実施例4のエルゴステロール配糖体(重量混合比1:1)		36.4±2.1
70%エタノール水溶液(コントロール)		45.2±2.5

【0027】この結果から明らかなように、本発明の発毛、育毛成分であるエルゴステロール配糖体含有試料を塗布したマウスの塗布16日目のL値は、比較品のビタミンE、エルゴステロール、エルゴステロールマルトヘキサオシド、エルゴステロールマルトヘプタオシド含有試料を塗布したマウスの塗布16日目のL値が、コントロール群のL値とほとんど変わらないのに比べ、著しく小さくなっており、毛密度の増加速度が早いことがわかる。尚、本実験において、マウスの皮膚色は全く変化しておらず、色差のL値の変化は毛密度に関与するものであったといえる。

【0028】次に、上記実施例で得られたエルゴステロール配糖体を使用した本発明の発毛・育毛料の実施例を説明する。尚、以下に用いる配合量は、全て重量部である。

【0029】

【実施例5～15】 ヘアトニック

表2に示す各成分を加温溶解し、可溶化してヘアトニックを製造した。同様に、エルゴステロール配糖体を含有しない比較例3のヘアトニックも製造した。

【0030】

【表2】

配合量													
成分	実施例										比較例		
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		15	3
実施例1のエルゴステロール配糖体 実施例2のエルゴステロール配糖体 1-メントール エタノール ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 精製水	1.0	0.01	0.001	-	-	-	0.5	0.005	0.0005	0.0001	-	-	
	-	-	-	1.0	0.01	0.001	0.5	0.005	0.0005	-	0.0001	-	
	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	2.5	32.5	32.5	
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	65.8	66.79	66.799	65.8	66.79	66.799	65.8	66.79	66.799	66.7999	66.7999	66.8	
評価	うぶ毛を生じた	3ヶ月後	4名	2名	3名	2名	1名	4名	2名	2名	0名	0名	
		6ヶ月後	6名	5名	3名	5名	3名	6名	4名	3名	2名	0名	
	硬毛を生じた	3ヶ月後	2名	1名	2名	1名	0名	1名	1名	0名	0名	0名	
6ヶ月後		3名	2名	2名	4名	3名	2名	2名	2名	1名	0名		
	抜け毛が減少した	8名	7名	5名	7名	6名	4名	8名	6名	3名	2名	0名	

【0031】＜本発明の発毛・育毛料の評価＞上記実施例5～15及び比較例3のヘアトニックについて、ヒトによる発毛、育毛試験を実施した。

【0032】薄毛症、脱毛症を訴える120名のパネルに10名ずつ12グループに分かれてもらい、それぞれ実施例5～15および比較例3で得られたヘアトニックを、通常のトニック使用法と同様一日2回、頭部にまんべんなく塗布する方法で、連続6ヶ月間使用してもらった。評価は、3ヶ月後、6ヶ月後の発毛、育毛状態をアンケート調査することにより行った。結果を表2の最

下欄に示す。

【0033】表に示す通り、本発明のヘアトニック、特にエルゴステロール配糖体を好ましい配合量で含有するヘアトニックを使用したグループでは、エルゴステロール配糖体を含有しない比較例のヘアトニックを使用したグループに比べ、うぶ毛を生じた人、硬毛を生じた人が多い。また、テスト終了時に頭皮の状態が改善され、抜け毛の減少を申告した人も多い。このことから本発明の発毛・育毛料は、優れた発毛、育毛効果を有することが明らかである。

【0034】更に、使用テスト期間中にいずれのパネラーにも頭皮の状態の悪化、炎症等の皮膚障害は全く観察されなかったことから、本発明の発毛・育毛料は、安全性も高いことが確認された。

【0035】

【実施例16】 ヘアトニック

表3のA成分を混合し、これによく混合したB成分とC成分を加えてヘアトニックを製造した。

【0036】

【表3】

成 分		配 合 量
A	メントール	0.2
	エタノール	50.0
	ビタミンE	0.05
B	実施例1のエルゴステロール配糖体	3.0
	プロピレングリコール	5.0
	ビタミンB <sub>2</sub>	0.5
	精製水	39.85
	酵母抽出液（核酸含有）	0.5
	グリチルリチンジカリウム	0.3
	塩酸ジフェンヒドラミン	0.3
	メチルパラベン	0.2
C	香料	0.1

【0037】

【実施例17】 ヘアトリートメント

表4のA成分およびB成分をそれぞれ80℃に加温し、両者を混合して乳化した。その後40℃付近まで冷却

し、その時点でC成分を添加し、更にD成分を添加し製品とした。

【0038】

【表4】



成 分		配 合 量
A	流動パラフィン	2.0
	メチルポリシロキサン (10cs)	2.0
	セタノール	4.0
B	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	3.0
	塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	0.5
	プロピレングリコール	5.0
	ピロクトンオラミン	0.25
	精製水	40.0
C	加水分解コラーゲン	0.5
	ヒアルロン酸	0.01
	ウシ胎盤抽出エキス	0.5
	実施例 2 のエルゴステロール配糖体	0.5
	精製水	41.19
	塩酸ジフェンヒドラミン	0.25
	メチルパラベン	0.2
D	香料	0.1

【0039】

【実施例 18】 ヘアシャンプー

表 5 の A 成分を 80℃にて混合し、その後 40℃付近まで冷却して B 成分を添加し、更に C 成分を添加し製品と

した。

【0040】

【表 5】

成 分		配 合 量
A	ラウリル硫酸トリエタノールアミン	10.0
	ラウリル硫酸ナトリウム	5.0
	ヤシ油ジエタノールアミド	2.0
	プロピレングリコール	5.0
	ピロクトンオラミン	0.25
B	トリクロロカルバニリド	0.25
	実施例 3 のエルゴステロール配糖体	0.01
	精製水	77.39
C	香料	0.1

【0041】

【実施例 19】 ヘアリンス

表 6 の A 成分および B 成分をそれぞれ 80℃に加温し、その時点で混合して乳化した。その後 40℃付近まで冷

却し、C 成分を添加し、更に D 成分を添加して製品とした。

【0042】

【表 6】

成 分		配 合 量
A	流動パラフィン	0.5
	メチルポリシロキサン (10cs)	0.5
	セタノール	2.0
	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	3.0
B	1、3-ブチレングリコール	5.0
	精製水	40.0
C	塩酸ジフェンヒドラミン	0.25
	グリチルリチンジカリウム	0.25
	実施例3のエルゴステロール配糖体	0.05
	精製水	48.35
D	香料	0.1

【0043】

【実施例20】 ヘアクリーム

表7のA成分を80℃にて混合溶解し、これにあらかじめ80℃に加熱しておいたB成分を徐々に加えクリーム

状とした。その後40℃まで冷却し、C成分を添加して製品とした。

【0044】

【表7】

成 分		配 合 量
A	ワセリン	7.0
	ミツロウ	8.0
	流動パラフィン	37.0
	ポリオキシエチレン (20EO) セチルエーテル	3.0
	グリセリルモノステアレート	2.0
B	精製水	35.7
	プロピレングリコール	5.0
	塩酸ジフェンヒドラミン	0.2
	実施例4のエルゴステロール配糖体	1.5
	グリチルリチンジカリウム	0.2
	エチルバラベン	0.3
C	香料	0.1

【0045】

【発明の効果】本発明の発毛・育毛料は、新たに合成されたエルゴステロール配糖体を含有することで、優れた発毛、育毛効果を有し、かつ長期にわたる使用に十分耐えうる安全性を備えている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたエルゴステロールマルト

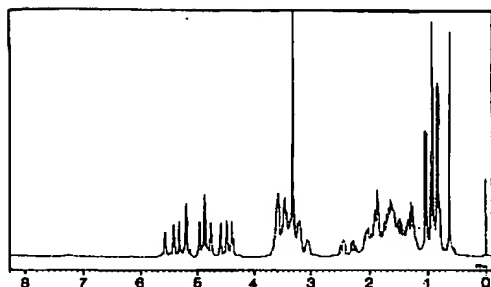
シドのNMR測定結果を示す図

【図2】 実施例2で得られたエルゴステロールマルトトリオシドのNMR測定結果を示す図

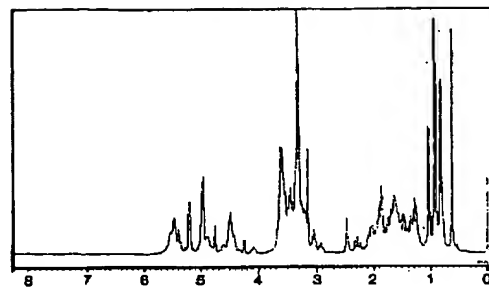
【図3】 実施例3で得られたエルゴステロールマルトテトラオシドのNMR測定結果を示す図

【図4】 実施例4で得られたエルゴステロールマルトペンタオシドのNMR測定結果を示す図

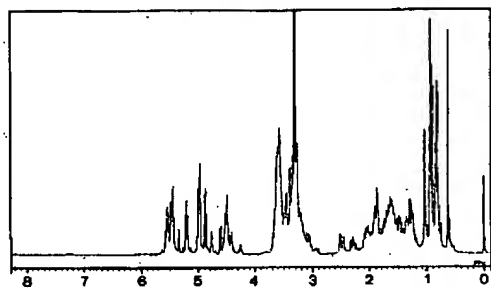
【図 1】



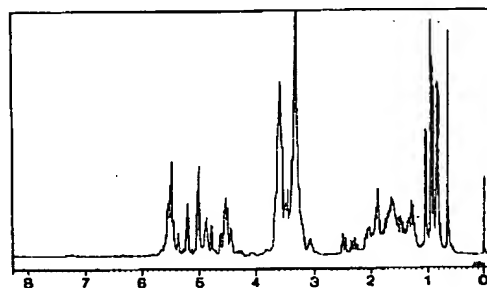
【図 2】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 増居 茂樹  
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560ポーラ化  
成工業株式会社中央研究所内

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成 11 年（1999）10 月 26 日

【公開番号】特開平 7-109293

【公開日】平成 7 年（1995）4 月 25 日

【年通号数】公開特許公報 7-1093

【出願番号】特願平 5-253461

【国際特許分類第 6 版】

C07J 17/00

A61K 7/06

【F 1】

C07J 17/00

A61K 7/06

【手続補正書】

【提出日】平成 10 年 12 月 22 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】また、同様にして、実施例 1 のアセトプロモ- $\alpha$ -D-マルトースの替わりに、アセトプロモ- $\alpha$ -D-マルトヘキサオースを用いて、比較例 1 のエルゴステロールマルトヘキサオシドを、アセトプロモ- $\alpha$ -D-マルトヘプタオースを用いて、比較例 2 のエルゴステロールマルトヘプタオシドを製造した。